

**Offenlegungsschrift 1 940 944**

Aktenzeichen: P 19 40 944.0

Anmeldetag: 12. August 1969

Offenlegungstag: 5. März 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: 29. August 1968

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 756302

Bezeichnung: Kohlenwasserstoffgemische mit verbesserter Fluidität

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Mobil Oil Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Eggert, Dr. H. G., Patentanwalt, 5000 Köln-Lindenthal

Als Erfinder benannt: Gee, Paul Yoke Chan, Woodbury; Andress jun., Harry John, Pitman; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1 940 944

1940944

Köln, den 9.8.1969
Eg/Ax

Mobil Oil Corporation, 150 East 42nd Street, New York,
New York 10017 (U.S.A.)

Kohlenwasserstoffgemische mit verbesserter Fluidität

Die Erfindung betrifft verbesserte flüssige Kohlenwasserstoffgemische, die verbesserte Fluiditätseigenschaften aufweisen und gewisse olefinische Polymere enthalten, die die Fließeigenschaften bei niedrigen Temperaturen und den Stockpunkt dieser flüssigen Kohlenwasserstoffgemische, beispielsweise von Rohölen und Rückstandsölen aus Erdöl, verbessern.

Die verschiedensten Materialien wurden bereits als Mittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften oder als Fluiditätsverbesserer in flüssigen Kohlenwasserstoffen vorgeschlagen. Diese Fluiditätsverbesserer erwiesen sich jedoch nicht als völlig zufriedenstellend hinsichtlich der Verbesserung der Fluiditätseigenschaften von flüssigen Kohlenwasserstoffen, wenn die zu behandelnden Kohlenwasserstoffe über einen weiten Bereich siedend sind. Ferner erweisen sich gewisse Fluiditätsverbesserer als wirksam bei gewissen Öltypen, während ihre Wirkung bei anderen Öltypen begrenzt ist. Besonders erwünscht sind Fluiditätsverbesserer, die sich für flüssige Kohlenwasserstoffe beispielsweise im Siedebereich von etwa 24 bis 538°C eignen und auch in den verschiedensten Öltypen, z.B. Rohölen oder Rückstandsölen aus Erdöl, wirksam sind.

609810/1514

Gemäß der Erfindung wurde nun gefunden, daß flüssige Kohlenwasserstoffgemische mit verbesserten Fluiditätseigenschaften erhalten werden können, wenn ihnen verhältnismäßig geringe Mengen gewisser olefinischer Polymerer zugemischt werden. Diese Polymeren umfassen 1-Olefinpolymere, Copolymere von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Ester von Copolymeren von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid, in denen die Olefine wenigstens 22, vorzugsweise wenigstens 30 C-Atome im Molekül enthalten. Gemäß der Erfindung können diese polymeren Materialien in den flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen als Mittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften bei tiefen Temperaturen und als Stockpunktserniedriger in einer Menge von etwa 0,001% bis etwa 5%, vorzugsweise von etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Kohlenwasserstoffgemische, wirksam verwendet werden. Besonders vorteilhafte Copolymerester sind die Ester des Behenylalkohols und der Alkohole der Handelsbezeichnung "Alfol 20T" und "Alfol 2022T" mit Copolymeren von 1-Olefinen und Maleinsäureanhydrid, worin, wie bereits erwähnt, das Olefin wenigstens 22, vorzugsweise 30 C-Atome im Molekül enthält. Hierauf wird nachstehend ausführlicher eingegangen.

Für die Verbesserung gemäß der Erfindung kommen alle flüssigen Kohlenwasserstoffe in Frage, deren Fluiditätsverbesserung erwünscht ist. Ein besonderes Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Verbesserung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die bei einer Temperatur von etwa 24 bis 538°C siedend. Von besonderer Bedeutung ist die Behandlung von Erdöldestillatölen mit Stockpunkten und Fließpunkten über etwa 24°C und einer oberen Siedegrenze von etwa 400°C oder darüber. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß der Ausdruck "Destillatöle" nicht auf Straight-run-Destillatfraktionen begrenzt ist. Die Destillatöle können Straight-run-Destillate, katalytisch oder thermisch gekrackte (einschließlich hydrierend ge-

krackte) Destillatöle oder Gemische von Straight-run-Destillatölen, Schwerbenzinen u.dgl. mit gekrackten Destillaten sein. Ferner können diese Öle bekannten großtechnischen Behandlungen, z.B. einer Säurebehandlung oder Laugenbehandlung, Hydrierung, Lösungsmittelraffination, Bleicherdebehandlung u.dgl. unterworfen worden sein.

Die Destillatöle zeichnen sich durch ihre verhältnismäßig niedrige Viskosität, niedrigen Stockpunkt u.dgl. aus. Die Haupteigenschaft, die diese Kohlenwasserstoffe kennzeichnet, ist jedoch ihr Destillationsbereich. Wie bereits erwähnt, liegt dieser Bereich vorzugsweise zwischen etwa 24 und 538°C. Natürlich siedet jedes einzelne Öl innerhalb eines engeren Bereichs, der jedoch innerhalb der oben genannten Grenzen liegt. Ebenso siedet jedes Öl im wesentlichen kontinuierlich über seinen Siedebereich.

Wie bereits erwähnt, ist die Verbesserung der Fluiditätseigenschaften von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen durch Verwendung der Ester von Copolymeren gemäß der Erfindung allgemein auf flüssige Kohlenwasserstoffgemische in Form von Rohölen oder Rückstandsölen aus Erdöl anwendbar, beispielsweise auf sehr wachsreiche Rückstandsöle aus Erdöl, z.B. den Rückstand von nordafrikanischem Rohöl, das als Zelten bezeichnet wird, oder ähnliche Öle aus Erdöl, die oberhalb von 343°C siedend und Stockpunkte über 24°C haben. Einen weiteren speziellen Typ von Rohölen, auf die die Erfindung ebenfalls allgemein anwendbar ist, stellen die Amal-Rohöle dar.

Wie bereits erwähnt, werden als neue Fluiditätsverbesserer gemäß der Erfindung 1-Olefinpolymere, Copolymere von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Ester von Copolymeren von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid, worin die Olefine wenigstens 22 C-Atome im Molekül enthalten, verwendet. Diese Fluiditätsverbesserer werden im allgemeinen durch Polymerisation des 1-Olefins oder durch Copolymerisation von 1 Mol des 1-Olefins mit 1 Mol Maleinsäure-

309810/1514

anhydrid bei einer Temperatur von etwa 75 bis 175°C vorzugsweise in Gegenwart eines als Katalysator dienenden organischen Peroxyds, beispielsweise Di-tert.-butylperoxyd oder Benzoylperoxyd, oder anderer geeigneter Polymerisationskatalysatoren in einer Menge, die genügt, um die Polymerisation oder Copolymerisation stattfinden zu lassen, hergestellt. Zu diesem Zweck genügen gewöhnlich geringe Katalysatormengen von beispielsweise etwa 1 bis 10 Gew.-% des Polymerisationsgemisches. Wenn als Fluiditätsverbesserer die oben genannten Ester von Copolymeren von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid verwendet werden, wird das gebildete 1-Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere mit einem Alkohol im Molverhältnis von 1:1 bis 1:2 zum entsprechenden Copolymerester umgesetzt.

Die folgenden Daten und Beispiele veranschaulichen die Herstellung der neuen Polymermaterialien gemäß der Erfindung und ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Verbesserung der Fluiditätseigenschaften von flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen.

Als Alkohole für die Herstellung der oben genannten Ester von 1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid werden Behenylalkohol und die Alkohole der Handelsbezeichnung "Alfol 20T" und "Alfol 2022T" bevorzugt.

Der Behenylalkohol ist ein im Handel erhältlichches Gemisch, das 0,3 Gew.-% 1-Hexadecanol, 15,8 Gew.-% 1-Octadecanol, 14,8 Gew.-% 1-Eicosanol, 68 Gew.-% 1-Docosanol und 0,9 Gew.-% 1-Tetracosanol enthält.

Der Alkohol "Alfol 20T" ist ein Gemisch, das 8 Gew.-% 1-Octadecanol, 75 Gew.-% 1-Eicosanol, 10 Gew.-% 1-Docosanol und 2 Gew.-% 1-Tetracosanol enthält.

Der Alkohol "Alfol 2022T" ist ein Gemisch, das 2 Gew.-% 1-Octadecanol, 53 Gew.-% 1-Eicosanol, 25 Gew.-% 1-Docosanol und 2% 1-Tetracosanol enthält.

009810/1514

Beispiel 1

Ein Gemisch von 100 g 1-Olefinen mit einer C-Zahl von 30 und darüber und 10 g (10%) Di-tert.-butylperoxyd wurde allmählich innerhalb 1,25 Stunden unter Rühren auf 150°C erhitzt. Nach einer Rührdauer von 4 Stunden bei 150 bis 155°C wurde das Gemisch sehr viskos, worauf die Reaktion sofort abgebrochen wurde. Das Endprodukt, ein Gemisch von Polymeren der 1-Olefine mit C-Zahlen von 30 und darüber, war bei Raumtemperatur wachsartig.

Beispiel 2

Ein Gemisch von 49 g (0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid, 210 g (0,5 Mol) eines Gemisches von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber und 7,77 g (3%) Di-tert.-butylperoxyd wurde allmählich unter Rühren auf 127°C erhitzt. Die Wärmezufuhr wurde bei 127°C abgebrochen. Die Reaktion war exotherm, und die Temperatur stieg schnell auf 137°C und fiel dann ab. Nachdem das Gemisch 5 Stunden bei 150 bis 155°C gerührt worden war, wurden weitere 5,18 g (2%) Di-tert.-butylperoxyd bei 80°C zugesetzt. Nachdem das Gemisch weitere 5 Stunden bei 150 bis 155°C gerührt worden war, wurden weitere 5,18 g (2%) Di-tert.-butylperoxyd bei 80°C zugesetzt. Nachdem das Gemisch weitere 5 Stunden bei 150 bis 155°C gerührt worden war, wurden weitere 5,18 g (2%) Di-tert.-butylperoxyd bei 80°C zugesetzt. Nachdem das Gemisch eine weitere Stunde bei 150 bis 155°C gerührt worden war, wurde das Reaktionsgemisch sehr viskos, worauf die Reaktion sofort abgebrochen wurde. Insgesamt wurden 23,31 g (9%) Di-tert.-butylperoxyd portionsweise zugesetzt, und das Gemisch wurde 16 Stunden bei 150 bis 155°C gerührt. Das Endprodukt, ein Gemisch von Copolymeren der 1-Olefine mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid, war bei Raumtemperatur wachsartig.

009810/1514

Beispiel 3

Ein Gemisch von 64,75 g (0,125 Mol) eines Gemisches von Copolymeren von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid (Beispiel 2), 82,15 g (0,25 Mol + 3,9 g Überschuss) Behenylalkohol, 7,35 g (5%) p-Toluolsulfonsäure und 300 ml Xylol wurde bei 145°C am Rückfluß erhitzt, bis der Übergang von Wasser fast vollständig aufhörte. Die Rückflußtemperatur wurde dann allmählich durch Entfernung eines Teils des Xylols auf 175°C erhöht und bei diesem Wert gehalten, bis kein Wasser mehr überging. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und bis 175°C unter Hausvakuum destilliert. Das Endprodukt, ein Gemisch der Di-behenylester der Copolymeren von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid, war bei Raumtemperatur wachsartig.

Beispiel 4

Ein Gemisch von 64,75 g (0,125 Mol) eines Gemisches von Copolymeren von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid (Beispiel 2), 84,15 g (0,25 Mol + 7,65 g Überschuss) des Alkohols "Alfol 20T", 7,45 g (5%) p-Toluolsulfonsäure und 300 ml Xylol wurde bei 145°C am Rückfluß erhitzt, bis der Übergang von Wasser fast aufhörte. Die Rückflußtemperatur wurde dann durch Entfernung eines Teils des Xylols allmählich auf 175°C erhöht und bei diesem Wert gehalten, bis kein Wasser mehr überging. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und bis 175°C unter Hausvakuum destilliert. Das Endprodukt, ein Gemisch der Di-Alfol 20T-ester der Copolymeren der 1-Olefine mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid, war bei Raumtemperatur wachsartig.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 64,75 g (0,125 Mol) eines Gemisches von Copolymeren von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid (Beispiel 2), 87,18 g (0,25 Mol + 7,93 g Überschuss) des Alkohols "Alfol 2022T", 7,55 g (5%) p-Toluolsulfonsäure und 300 ml Xylol wurde bei 145°C am Rückfluß erhitzt, bis fast kein Wasser mehr überging. Die Rückflußtemperatur wurde dann durch Entfernung eines Teils des Xylols allmählich auf 175°C erhöht und bei diesem Wert gehalten, bis kein Wasser mehr überging. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen, filtriert und bis 175°C unter Hausvakuum destilliert. Das Endprodukt, ein Gemisch der Di-Alfol-2022T-ester der 1-Olefine mit Maleinsäureanhydrid, war bei Raumtemperatur wachsartig.

Beispiel 6

Ein Gemisch von 64,75 g (0,125 Mol) eines Gemisches von Copolymeren von 1-Olefinen mit C-Zahlen von 30 und darüber mit Maleinsäureanhydrid, 39,1 g (0,125 Mol) Behenylalkohol, 5,3 g p-Toluolsulfonsäure und 300 g Xylol wurde bei 145°C am Rückfluß erhitzt, bis kein Wasser mehr überging. Das Gemisch wurde dann etwa 2 Stunden bei 175°C gerührt. Das Endprodukt, das durch Destillation bei 175°C und 100 mm Hg erhalten wurde, war ein Gemisch der Monobehenylester der Copolymeren der 1-Olefine mit Maleinsäureanhydrid.

Beispiel 7

Ein Gemisch von 150 g (0,45 Mol) eines C₂₂-C₂₈-1-Olefin-gemisches und 13 g Di-tert.-butylperoxyd wurde etwa 20 Stunden bei etwa 150°C gerührt, wobei ein Gemisch von Polymeren der C₂₂-C₂₈-1-Olefine erhalten wurde.

Beispiel 8

Ein Gemisch von 116,7 g (0,33 Mol) eines C_{22} - C_{28} -1-Olefin-gemisches, 32,7 g (0,33 Mol) Maleinsäureanhydrid und 7,5 g Di-tert.-butylperoxyd wurde etwa 2 Stunden bei etwa 150°C gerührt, wobei ein Gemisch von Copolymeren der C_{22} - C_{28} -1-Olefine mit Maleinsäureanhydrid gebildet wurde.

Beispiel 9

Ein Gemisch von 56 g (0,125 Mol) eines Gemisches von Copolymeren von C_{22} - C_{28} -1-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid (Beispiel 5), 82 g (0,25 Mol) Behenylalkohol, 4,1 g p-Toluolsulfonsäure und 100 g Toluol wurde etwa 2 Stunden bei 145°C am Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde dann auf 185°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Wasser mehr überging. Das Endprodukt war ein Gemisch von Di-behenylestern von Copolymeren der C_{22} - C_{28} -1-Olefine mit Maleinsäureanhydrid.

Der Fließpunkt von Ölen, denen die gemäß Beispiel 1 bis 9 hergestellten Polymermaterialien in den nachstehend genannten Konzentrationen zugesetzt worden waren, wurde gemäß ASTM D-97 bestimmt. Zum Vergleich wurden die Fließpunkte der gleichen Öle ohne Zusatz der Polymermaterialien bestimmt. Als Testöle wurden ein Amal-Rohöl und ein bei 343°C+ siedendes Rückstandsöl aus Amal-Rohöl verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle I genannt.

003310/1614

Tabelle I

Fließpunkte gemäß ASTM D-97

Zusatzstoff	Amal-Rohöl		Amal-Rückstandsöl 343°C+	
	Konz. Gew.-%	Fließ- punkt, °C	Konz. Gew.-%	Fließpunkt °C
Öl ohne Zusatz	0,00	75	0,00	95
Öl mit Zusatz gemäß Beispiel 1	0,001	50	0,03	90
Öl ohne Zusatz	0,00	75	0,00	105
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 2	0,06	60	0,50	90
Öl ohne Zusatz	0,00	75	0,00	95
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 3	0,06	25	0,50	75
Öl ohne Zusatz	0,00	75	0,00	95
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 4	0,10	20	0,50	70
Öl ohne Zusatz	0,00	75	0,00	95
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 5	0,10	20	0,50	75
Öl ohne Zusatz	0,00	75		
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 6	0,10	50		
Öl ohne Zusatz	0,00	75		
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 7	0,01	60		
Öl ohne Zusatz	0,00	75		
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 8	0,01	60		
Öl ohne Zusatz	0,00	75		
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 9	0,10	25		

009810/1514

Die Werte in Tabelle I zeigen deutlich, daß die Polymermaterialien gemäß der Erfindung als Fluiditätsverbesserer in flüssigen Kohlenwasserstoffen äußerst wirksam sind. Natürlich variieren die Ergebnisse mit dem jeweils verwendeten Polymermaterial. Zur Erzielung einer gegebenen Verbesserung können viele der oben genannten Polymermaterialien in sehr geringen Mengen verwendet werden. Andere können in den oben genannten praktischen Konzentrationen von etwa 0,01 bis 0,5 Gew.-% des flüssigen Kohlenwasserstoffgemisches wirksam verwendet werden.

Um die Wirksamkeit der neuen Polymermaterialien gemäß der Erfindung als Fluiditätsverbesserer in flüssigen Kohlenwasserstoffen weiter zu veranschaulichen, wurden die einzelnen Polymermaterialien anschließend mit einem Amal-Rohöl des oben beschriebenen Typs gemischt. Die Gemische wurden einer Reihe von Prüfungen zur Bestimmung der Fluiditätseigenschaften durch Ermittlung der konstanten Schergeschwindigkeiten (94 Sek.^{-1}) bei $4,4^{\circ}\text{C}$ unterworfen. Bei dieser Prüfung wird ein Ferranti-Shirley-Viskosimeter verwendet, bei dem der Kegel so dicht auf eine Platte gesetzt wird, daß die Teile elektrischen Kontakt haben. Der Kegel wird mit einer vorher eingestellten Geschwindigkeit von 5 UpM gedreht und das Drehmoment, das zur Aufrechterhaltung dieser Geschwindigkeit erforderlich ist, wird in Abhängigkeit von der Zeit notiert. Dieser Prüfung wurden das Öl ohne Zusatzstoffe und die Proben des gleichen Öls, die die gemäß Beispiel 1 bis 9 hergestellten Polymermaterialien in den genannten Konzentrationen enthielten, unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle II genannt.

Tabelle II

Ermittlung der kons. Scherresch. Viskosität (94 Sek.⁻¹)

Zusatz		Concentration,	Öl-Viskosität nach 10 Sekunden Scher- ung, Poise
	tz		
		0,00	9,5
	72 el 1	0,06	3,8
	72 el 3	0,06	6,9
Öl ohne Zusatz		0,00	11,1
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 2		0,06	5,55
Öl ohne Zusatz		0,00	15,9
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 4		0,06	6,33
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 5		0,10	6,37
Öl ohne Zusatz		0,00	12,2
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 6		0,01	4,1
Öl ohne Zusatz		0,00	12,2
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 7		0,01	7,6
Öl ohne Zusatz		0,00	12,2
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 8		0,01	10,6
Öl ohne Zusatz		0,00	12,2
Öl mit Zusatz gem. Beispiel 9		0,01	6,3

Die Werte in Tabelle II zeigen deutlich, daß auf der Grundlage der Ermittlung der konstanten Schergeschwindigkeit die Polymermaterialien gemäß der Erfindung äußerst wirksam als Fluiditätsverbesserer in flüssigen Kohlenwasserstoffen sind.

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Flüssige Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere Rohöle,
die eine geringe Menge eines Fluiditätsverbesserers
enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluiditäts-
verbesserer ein Polymeres eines 1-Olefins mit wenig-
stens 22 C-Atomen im Molekül, ein Copolymeres eines
solchen Olefins mit Maleinsäureanhydrid oder ein Ester
eines solchen Copolymeren ist.
- 2) Flüssige Kohlenwasserstoffgemische nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß das Olefin wenigstens
30 C-Atome im Molekül enthält.
- 3) Flüssige Kohlenwasserstoffgemische nach Anspruch 1
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester des
Copolymeren ein Behenylester oder ein 1-Eicosanolester
ist.
- 4) Flüssige Kohlenwasserstoffgemische nach Anspruch 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß der Fluiditätsver-
besserer in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vor-
zugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorhanden ist.